

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-253838

(P2001-253838A)

(43) 公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 B 41/08		C 0 7 B 41/08	4 C 0 2 3
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	X 4 C 0 3 7
C 0 7 C 51/235		C 0 7 C 51/235	4 C 0 5 5
51/265		51/265	4 H 0 0 6
59/305		59/305	4 H 0 3 9
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-67682(P2000-67682)

(22) 出願日 平成12年3月10日 (2000.3.10)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 石井 康敬

大阪府高槻市別所本町19-21

(72) 発明者 中野 達也

兵庫県姫路市新在家中の町6-20

(72) 発明者 平井 成尚

兵庫県姫路市網干区高田720

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

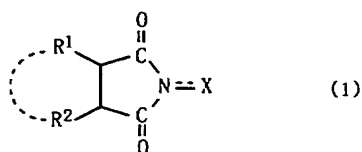
(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造法

(57) 【要約】

【課題】 有機基質を分子状酸素により効率よく酸化して、対応するカルボン酸を高い収率及び選択率で得る。

【解決手段】 酸化によりカルボキシル基に変換可能な基を有する有機基質を、下記式 (1)

【化1】



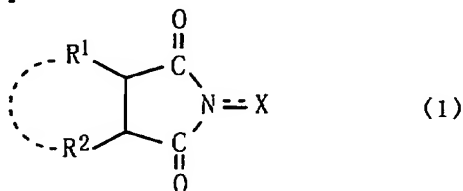
(式中、R¹及びR²は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基などを示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい) で表されるイミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物から

なる触媒の存在下、110～200℃の温度で分子状酸素と反応させて、対応するカルボン酸を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化によりカルボキシル基に変換可能な基を有する有機基質を、下記式 (1)

【化 1】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には上記式 (1) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい) で表されるイミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる触媒の存在下、110〜200℃の温度で分子状酸素と反応させて、対応するカルボン酸を得るカルボン酸の製造法。

【請求項 2】 酸化によりカルボキシル基に変換可能な基が、(A) 芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基、

(B) 非芳香族性炭素環を構成するメチレン基、(C) ヒドロキシメチル基及び(D) アシル基から選択された基である請求項 1 記載のカルボン酸の製造法。

【請求項 3】 酸化によりカルボキシル基に変換可能な基のうち少なくとも(A1) 芳香族性環の隣接位に結合したメチル基及び(C) ヒドロキシメチル基を全てカルボキシル基に変換させて対応するモノ又はポリカルボン酸を得る請求項 1 記載のカルボン酸の製造法。

【請求項 4】 有機基質を、式 (1) で表されるイミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ当該有機基質とは異なる化合物の共存下で分子状酸素と反応させる請求項 1〜3 の何れかの項に記載のカルボン酸の製造法。

【請求項 5】 当該有機基質とは異なる化合物として、(a) 第 1 級又は第 2 級アルコール、(b) 不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物、

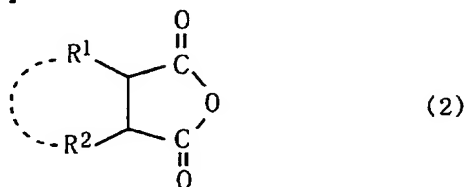
(c) メチン炭素原子を有する化合物、(d) シクロアルカン類、(e) ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、(f) 共役化合物、

(g) 芳香族炭化水素、(h) チオール類、(i) エーテル類、(j) スルフィド類、(k) アルデヒド若しくはチオアルデヒド類、及び(l) アミン類から選択された少なくとも 1 種の化合物を用いる請求項 4 記載のカル

ボン酸の製造法。

【請求項 6】 式 (1) で表されるイミド化合物より生成した下記式 (2)

【化 2】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には上記式 (2) 中に示される環状酸無水物基がさらに1又は2個形成されていてもよい) で表される環状酸無水物を分離回収する工程を含む請求項 1〜5 の何れかの項に記載のカルボン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカルボン酸の製造方法、より詳細にはメチル基を有する芳香族化合物やアルコール類などを酸素により酸化して対応するカルボン酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化反応は、有機化学工業における最も基本的な反応の一つであるため、種々の酸化法が開発されている。資源及び環境上の観点から、好ましい酸化方法は、分子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法である。

【0003】特開平 8-38909 号公報及び特開平 9-327626 号公報には、分子状酸素により基質を酸化するための触媒として、特定の構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などとで構成された酸化触媒が提案されている。この触媒を用いると、温和な条件下で有機基質を酸化でき、アルコール類などの酸化生成物を比較的高い収率で製造することができる。また、特開平 10-286467 号公報には、上記方法の改良法として、前記イミド化合物と複数の遷移金属化合物とで構成された酸化触媒が提案されている。さらに、特開平 11-106377 号公報には、前記イミド化合物を触媒として複素環化合物を酸化する方法が開示されている。これらの方法によれば、炭化水素基等をカルボキシル基に変換でき、基質に対応するカルボン酸を得ることができる。

【0004】しかし、上記先行文献では、反応を比較的

低温で行っており、アルコールやアルデヒド等の低次酸化物が副生しやすく、カルボン酸を高い選択率で得ることができない。しかも、このような低次酸化物はカルボン酸を各種用途に用いる場合に様々な悪影響を及ぼすが、一般に分離が困難なため、高純度のカルボン酸を得るには、多数の分離精製工程や特殊な分離精製手段が必要となり、コスト高となる。また、上記文献に記載の条件では、カルボキシル基に変換可能な基を複数個有する化合物を酸化する場合、その全てを効率よくカルボキシル基に変換することが困難である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、有機基質を分子状酸素により効率よく酸化して、対応するカルボン酸を高い収率及び選択率で得ることのできる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、芳香族性環の隣接位に結合したメチル基やヒドロキシメチル基等のカルボキシル基に変換可能な被酸化基を1又は複数個有する化合物から、それらの被酸化基の全てをカルボキシル基に変換したモノ又はポリカルボン酸を効率よく製造する方法を提供することにある。

【0006】本発明のさらに他の目的は、反応性の低い基質であっても効率よく酸化して対応するカルボン酸を高い収率で得ることのできるカルボン酸の製造法を提供することにある。本発明の他の目的は、基質濃度が高くて反応を円滑に進行させて対応するカルボン酸を高い収率で得ることのできる方法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、反応に用いた触媒を再生可能な状態で回収できるカルボン酸の製造方法を提供することにある。

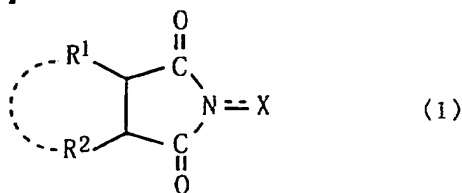
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造のイミド化合物とコバルト化合物とマンガン化合物とを組み合わせた触媒を用いるとともに、特定の温度範囲内で基質を酸素により酸化すると、対応するカルボン酸を高い収率及び選択率で製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、酸化によりカルボキシル基に変換可能な基を有する有機基質を、下記式

(1)

【化3】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル

(3)

特開2001-253838

基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及びR²は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記R¹、R²、又はR¹及びR²が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)で表されるイミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物からなる触媒の存在下、110〜200℃の温度で分子状酸素と反応させて、対応するカルボン酸を得るカルボン酸の製造法を提供する。

10

【0009】前記酸化によりカルボキシル基に変換可能な基として、(A)芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基、(B)非芳香族性炭素環を構成するメチレン基、(C)ヒドロキシメチル基、(D)アシル基などが挙げられる。

【0010】前記カルボン酸の製造法には、酸化によりカルボキシル基に変換可能な基のうち少なくとも(A1)芳香族性環の隣接位に結合したメチル基及び(C)ヒドロキシメチル基を全てカルボキシル基に変換させて対応するモノ又はポリカルボン酸を生成させる方法が含まれる。

20

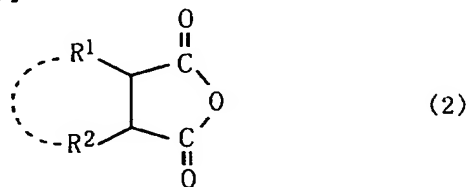
【0011】前記カルボン酸の製造法において、有機基質を、式(1)で表されるイミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ当該有機基質とは異なる化合物の共存下で分子状酸素と反応させてもよい。当該有機基質とは異なる化合物として、例えば、(a)第1級又は第2級アルコール、(b)不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物、(c)メチン炭素原子を有する化合物、(d)シクロアルカン類、(e)ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、(f)共役化合物、(g)芳香族炭化水素、(h)チオール類、(i)エーテル類、(j)スルフィド類、(k)アルデヒド若しくはチオアルデヒド類、及び(l)アミン類から選択された少なくとも1種の化合物を使用できる。

30

【0012】また、反応中に式(1)で表されるイミド化合物が分解して生成した下記式(2)

40

【化4】



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、R¹及

50

び R^2 は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には上記式(2)中に示される環状酸無水物基がさらに1又は2個形成されていてもよい)で表される環状酸無水物を分離回収する工程を含んでいてもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明では、酸化触媒として前記式(1)で表されるイミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物で構成された三元触媒を用いる。

【0014】【イミド化合物】式(1)において、置換基 R^1 及び R^2 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルキル基が挙げられる。

【0015】アリール基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1~10程度、好ましくは炭素数1~6程度、特に炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が含まれる。

【0016】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などのアルコキシ部分の炭素数が1~10程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。好ましいアルコキシカルボニル基にはアルコキシ部分の炭素数が1~6程度、特に1~4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。

【0017】アシル基としては、例えば、ホルミル、ア

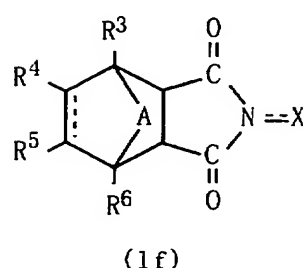
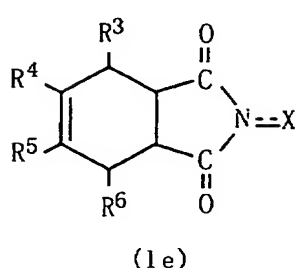
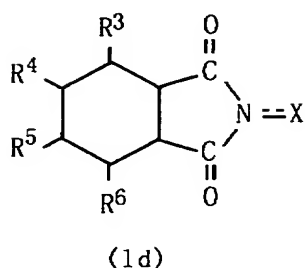
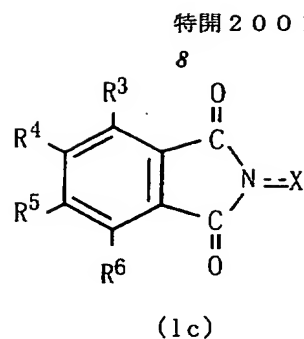
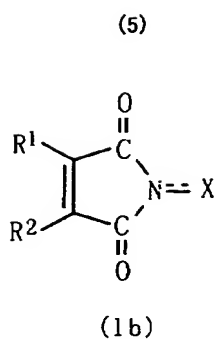
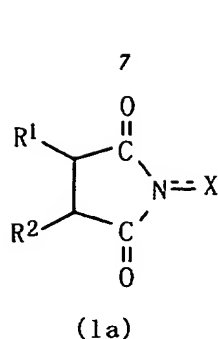
セチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1~6程度のアシル基が例示できる。

【0018】前記置換基 R^1 及び R^2 は、同一又は異なっているいてもよい。また、前記式(1)において、 R^1 及び R^2 は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5~12員環、特に6~10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環(シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環(縮合環を含む)が含まれる。前記環は、芳香族性環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。前記式(1)において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

【0019】前記 R^1 、 R^2 、又は R^1 及び R^2 が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。例えば、 R^1 又は R^2 が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 及び R^2 が互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 及び R^2 が互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。

【0020】好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【化5】



(式中、 $R^3 \sim R^6$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。 $R^3 \sim R^6$ は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式

(1f) 中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。 R^1 、 R^2 、Xは前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

【0021】置換基 $R^3 \sim R^6$ において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、アルコキシカルボニル基には、前記と同様のアルコキシカルボニル基、特にアルコキシ部分の炭素数が1～4程度の低級アルコキシカルボニル基が含まれる。また、アシル基としては、前記と同様のアシル基、特に炭素数1～6程度のアシル基が例示され、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基 $R^3 \sim R^6$ は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基、ハロゲン原子であることが多い。 $R^3 \sim R^6$ が互いに結合して形成する環としては、前記 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非芳香族性の5～12員環が好ましい。

【0022】好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イ

ミド、N-ヒドロキシテトラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

【0023】式(1)で表されるイミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン NH_2OH とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。

【0024】前記酸無水物には、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸などの飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸(1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物)、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸1, 2-無水物などの飽和又は不飽和非芳香族性環状多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水ヘット酸、無水ハイミック酸などの橋かけ環式多価カルボン酸無水物(脂環式多価カルボン酸無水物)、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ニトロフタル酸、無水トリメット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物、無水ピロメリット酸、無水メリット酸、1, 8; 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物が含まれる。

【0025】特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド等が含まれる。

【0026】なお、後述するように、前記イミド化合物は本発明の条件下で前記式(2)で表される環状酸無水

物に効率よく変換され得る。よって、目的のカルボン酸が隣接する炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合しているポリカルボン酸の場合、前記イミド化合物として該ポリカルボン酸に対応するイミド化合物を用いると、このイミド化合物が系内で前記ポリカルボン酸に対応する環状酸無水物に変換され、この環状酸無水物は加水分解により目的のポリカルボン酸に誘導できる。このため、触媒回収等の点で有利となる。より具体的には、 α -キシレンからフタル酸を製造する場合、前記イミド化合物としてN-ヒドロキシフタルイミドを用いると、N-ヒドロキシフタルイミドが系内で無水フタル酸に変換され、この無水フタル酸を慣用の方法で加水分解することにより目的化合物物であるフタル酸に誘導できる。同様に、デュレンからピロメリット酸を製造する場合に

は、前記イミド化合物としてN, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミドを用いると、これが反応中に無水ピロメリット酸に変換され、これを加水分解することにより目的化合物物であるピロメリット酸に変換できる。

【0027】前記イミド化合物は、担体に担持した形態で用いてもよい。担体としては、活性炭、ゼオライト、シリカ、シリカーアルミナ、ベントナイトなどの多孔質担体を用いる場合が多い。

【0028】前記イミド化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、有機基質1モルに対して0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.4モル程度であり、0.05~0.35モル程度である場合が多い。

【0029】〔コバルト化合物及びマンガン化合物〕コバルト化合物としては、コバルトを含む化合物であれば特に限定されず、例えば、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルトや臭化コバルトなどのハロゲン化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルト、コバルトモリブデン酸等のコバルトを含むヘテロポリ酸又はその塩などの無機化合物；ギ酸コバルト、酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩やコバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の有機化合物が例示される。コバルトの価数は2価又は3価の何れであってもよい。これらの中でも、酢酸コバルトなどの有機酸塩やコバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の有機コバルト化合物が好ましい。

【0030】マンガン化合物としては、マンガンを含む化合物であればよく、例えば、水酸化マンガン、酸化マンガン、塩化マンガンや臭化マンガンなどのハロゲン化マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、リン酸マンガン、炭酸マンガン、マンガン酸塩、過マンガン酸塩、マンガンモリブデン酸等のマンガンを含むヘテロポリ酸又はその塩などの無機化合物；ギ酸マンガン、酢酸マンガン、プロピオン酸マンガン、ナフテン酸マンガン、ステアリン酸マンガン、チオシアン酸マンガンなどの有機酸塩やマンガンアセチルアセトナトなどの錯体等の有機化

合物が例示される。マンガンの価数は2価又は3価の何れであってもよい。中でも、酢酸マンガンなどの有機酸塩やマンガンアセチルアセトナトなどの錯体等の有機マンガン化合物が好ましい。

【0031】コバルト化合物及びマンガン化合物の使用量は、それぞれ、有機基質1モルに対して、例えば0.0001~0.3モル、好ましくは0.0005~0.1モル、さらに好ましくは0.001~0.05モル程度であり、0.002~0.02モル程度である場合が多い。

【0032】コバルト化合物とマンガン化合物の比率は、例えば、前者/後者（モル比）=1/99~99/1、好ましくは5/95~95/5、さらに好ましくは10/90~90/10、特に20/80~80/20程度である。

【0033】なお、コバルト化合物及びマンガン化合物のうち何れか一方のみを使用する場合には、基質の転化率及び/又はカルボン酸の選択率が著しく低下する。

【0034】本発明では、上記イミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物の三元触媒に加え、反応の選択性等を向上させるため、必要に応じて助触媒を用いてもよい。このような助触媒としては、例えば、セリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、鉄、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛などの遷移金属等の金属元素を含む金属化合物などが挙げられる。

【0035】また、系内に、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）などの重合開始剤、ラジカル発生剤やラジカル反応促進剤〔ハロゲン（塩素、臭素など）、過酸、過酸化剤、アルデヒド（目的カルボン酸に対応するアルデヒド等）など〕などを存在させてもよい。このような成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。また、基質濃度が高いと反応が阻害されることがあるが、AIBN等の重合開始剤を添加すると、基質濃度が例えば10重量%以上の高濃度であっても反応が円滑に進行する。

【0036】〔有機基質〕本発明の製造法では、原料として、酸化によりカルボキシル基に変換可能な基を有する有機基質を用いる。このような有機基質には、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物等の広範な有機化合物が含まれる。これらの基質は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】前記酸化によりカルボキシル基に変換可能な基としては、前記式（1）で表されるイミド化合物を触媒として酸素酸化した場合にカルボキシル基に変換される基であればよく、その代表的な例として、（A）芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基、（B）非芳香族性炭素環を構成するメチレン基、（C）ヒドロキシメチル

基、(D) アシル基などが挙げられる。

【0038】前記(A)芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基として、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、イソヘキシル、ペンチル、オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基などの第1級又は第2級アルキル基が挙げられる。これらの中でも、C₁₋₄アルキル基、特にメチル基、エチル基、イソプロピル基などのC₁₋₃アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、反応を阻害しない範囲で各種の置換基を有していてもよい。

【0039】前記芳香族性環には、ベンゼン環、ナフタレン環、アセナフチレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピレン環などの芳香族炭素環；フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、イソチアゾール環、チアゾール環、ピリジン環、4-オキソ-1, 4-ジヒドロピリジン環、2-オキソ-1, 2-ジヒドロピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、4-オキソ-4H-ピラン環、2-オキソ-2H-ピラン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾトリアゾール環、キナゾリン環、フタラジン環、1, 8-ナフチリジン環、アクリジン環、フェナジン環、クロモン環などの酸素原子、硫黄原子及び窒素原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を1~3程度有する芳香族性複素環などが挙げられる。これらの芳香族性環は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよく、また、芳香族性環又は非芳香族性環が縮合していてもよい。

【0040】このような(A)芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基をもつ化合物の代表的な例として、例えば、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン(クメン)、1-エチル-4-メチルベンゼン、1-エチル-3-メチルベンゼン、1-t-ブチル-4-メチルベンゼン、1, 2, 3-トリメチルベンゼン、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリメチルベンゼン(メシチレン)、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン(デュレン)、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサメチルベンゼン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン、1, 5-ジメチルナフタレン、2, 5-ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、ジメチルアントラセン、トリメチルアントラセン、4, 4'-ジメチルビフェニル、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 3-キシレノール、チモール、2-メチル安息香酸、3-メチル安息香

酸、4-メチル安息香酸、2, 4, 5-トリメチル安息香酸、4, 5-ジメチルフタル酸、4, 6-ジメチルイソフタル酸、2, 5-ジメチルテレフタル酸、4-クロロ-1-メチルベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 2-ジメチルベンゼン、3, 4, 5, 6-テトラブロモ-1, 2-ジメチルベンゼン、2-メトキシ-1-メチルベンゼン、3-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシ-1-メチルベンゼン、4-エトキシ-1-メチルベンゼン、4-イソプロポキシ-1-メチルベンゼン、2-アセトキシ-1-メチルベンゼン、3-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-アセトキシ-1-メチルベンゼン、4-プロピオニルオキシ-1-メチルベンゼン、4-メトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-エトキシカルボニル-1-メチルベンゼン、4-アミノ-1-メチルベンゼン、4-ジメチルアミノ-1-メチルベンゼン、2, 3-ジメチルニトロベンゼンなどの芳香族性炭素環に1~6個(好ましくは1~4個)程度のアルキル基(好ましくはC₁₋₄アルキル基、特にメチル基)が置換した芳香族炭化水素類が挙げられる。これらの化合物の芳香族性炭素環には、例えば、カルボキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換アミノ基、ニトロ基などのアルキル基以外の置換基が結合していてもよい。

【0041】また、他の代表的な例として、例えば、2-メチルフラン、3-メチルフラン、2-メチルチオフェン、3-メチルチオフェン、2-メチルピリジン(α -ピコリン)、3-メチルピリジン(β -ピコリン)、4-メチルピリジン(γ -ピコリン)、2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン、3-イソプロピルピリジン、2, 3-ジメチルピリジン(2, 3-ルチジン)、2, 4-ジメチルピリジン(2, 4-ルチジン)、2, 5-ジメチルピリジン(2, 5-ルチジン)、3, 5-ジメチルピリジン(3, 5-ルチジン)、2, 6-ジメチルピリジン(2, 6-ルチジン)、2-エチル-4-メチルピリジン、2, 3, 4-トリメチルピリジン、2, 3, 5-トリメチルピリジン、2, 3, 6-トリメチルピリジン、4-メチルインドール、5-メチルインドール、7-メチルインドール、2-メチルキノリン、3-メチル-4-ピロン、3, 5-ジメチル-4-ピロン、N-置換又は無置換-3-メチル-4-ピリドン、N-置換又は無置換-3, 5-ジメチル-4-ピリドン、2-クロロ-4-メチルピリジンなど芳香族性複素環に1~6個(好ましくは1~4個)程度のアルキル基(好ましくはC₁₋₄アルキル基、特にメチル基)が置換した複素環化合物などが例示できる。これらの化合物の芳香族性複素環には、例えば、カルボキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、置換オキシカルボニル基、置

換又は無置換アミノ基、ニトロ基などのアルキル基以外の置換基が結合していてもよい。

【0042】これらの(A)芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基を有する化合物では、該芳香族性環の隣接位の炭素原子が酸化されてカルボキシル基に変換され、対応する芳香族モノ若しくはポリカルボン酸又は芳香族性複素環式モノ若しくはポリカルボン酸が生成する。

【0043】従来の触媒的酸素酸化法では、基質や生成物等として分子内にフェノール性のヒドロキシル基やその保護体を有する化合物が系内に存在すると、酸化反応が阻害される場合が多いが、本発明の方法によれば、そのような場合でも高い収率でカルボン酸を得ることができる。例えば、4-アセトキシ-1-メチルベンゼンから90%以上の収率で4-アセトキシ安息香酸が生成する。

【0044】前記(B)非芳香族性炭素環を構成するメチレン基における非芳香族性炭素環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロオクテン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、シクロテトラデカン環、シクロヘキサデカン環、シクロテトラコサン環、シクロトリアコンタン環などの3~30員(好ましくは5~30員、さらに好ましくは5~20員)程度のシクロアルカン環及びシクロアルケン環が挙げられる。これらの非芳香族性炭素環には、反応を阻害しない範囲で種々の置換基が結合していてもよい。

【0045】このような(B)非芳香族性炭素環を構成するメチレン基を有する化合物の代表的な例として、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロテトラデカンなどが挙げられる。

【0046】これらの(B)非芳香族性炭素環を構成するメチレン基を有する化合物では、該メチレン基を構成する炭素原子とその隣接位の炭素原子との間の結合が酸化的に開裂して、ジカルボン酸が生成する。例えば、シクロヘキサンからはアジピン酸、シクロドデカンからはドデカン二酸が生成する。

【0047】前記(C)ヒドロキシメチル基のヒドロキシル基が結合している炭素原子には、反応を阻害しない範囲で種々の置換基(例えば、メチル基等のアルキル基など)が結合していてもよい。また、前記炭素原子に結合した2つの置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0048】このような(C)ヒドロキシメチル基を有する化合物の代表的な例として、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノール、ベンジ

ルアルコール、 α 、 α -ジメチルベンジルアルコールなどの1価アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノールなどのシクロアルカノール；エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール(2価アルコールを含む)などが挙げられる。

10 【0049】これらの(C)ヒドロキシメチル基を有する化合物では、該ヒドロキシメチル基がカルボキシル基に変換され、対応するカルボン酸が生成する。例えば、1価アルコールからは対応するモノカルボン酸、シクロアルカノールからは酸化開裂した対応するジカルボン酸(例えば、シクロヘキサノールからはアジピン酸)、多価アルコールからは対応するポリカルボン酸が得られる。特に、本発明では、2価アルコールなどの多価アルコールを容易に対応するジカルボン酸などのポリカルボン酸に変換できる。例えば、従来の方法では、ジエチレングリコールから対応するジカルボン酸[2-(カルボキシメチルオキシ)酢酸]への変換は困難であったが、本発明の方法によれば、70%以上の高い収率で該ジカルボン酸を得ることができる。この化合物は加水分解することによりグリコール酸に変換できる。

30 【0050】前記(D)アシル基には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル基などの脂肪族アシル基；シクロヘキサンカルボニル基などの脂環式アシル基；ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基；ピリジンカルボニル基、フランカルボニル基、チオフェンカルボニル基などの複素環式アシル基が含まれる。

(D)アシル基には、反応を阻害しない範囲で種々に置換基を有していてもよい。

40 【0051】このような(D)アシル基を有する化合物の代表的な例として、例えば、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、デカナール、ベンズアルデヒドなどのアルデヒド；アセトフェノン、プロピオフェノンなどの芳香族ケトン；アセチルピリジンなどの芳香族性複素環式ケトン；シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの環状ケトンなどが挙げられる。

50 【0052】これらの(D)アシル基を有する化合物では、反応により該アシル基のカルボニル炭素が酸化されて(ケトンの場合には炭素-炭素結合の開裂を伴って)、対応するカルボン酸が生成する。例えば、前記アルデヒドからは対応するカルボン酸、芳香族ケトンからは対応する芳香族カルボン酸(例えば、アセトフェノンからは安息香酸)、芳香族性複素環式ケトンからは対応する芳香族性複素環式カルボン酸、環状ケトンからは対応するジカルボン酸(例えば、シクロヘキサノンからはアジピン酸)が得られる。

【0053】〔共酸化剤〕本発明では、有機基質を前記イミド化合物と酸素とにより酸化可能であって且つ当該有機基質とは異なる化合物（共酸化剤）を共存させることにより、反応速度を促進させることができる。また、基質の種類によっては基質濃度が高いと反応が阻害されて反応速度が著しく低下する場合があるが、共酸化剤を共存させると、基質濃度が10重量%以上の高濃度（例えば50重量%程度）であっても反応が円滑に進行する。

【0054】上記共酸化剤としては、前記イミド化合物を触媒とする酸化反応について開示している特開平8-38909号公報、特開平9-327626号公報、特開平10-286467号公報、特開平11-106377号公報等において、基質として記載されている化合物などが含まれる。

【0055】例えば、前記共酸化剤として、（a）第1級又は第2級アルコール、（b）不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物、（c）メチン炭素原子を有する化合物、（d）シクロアルカン類、

（e）ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物、（f）共役化合物、（g）芳香族炭化水素、（h）チオール類、（i）エーテル類、

（j）スルフィド類、（k）アルデヒド若しくはチオアルデヒド類、及び（l）アミン類から選択された少なくとも1種の化合物を使用できる。これらの化合物は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、アラールキル基、複素環基などを有していてもよい。

【0056】（a）第1級又は第2級アルコール
第1級又は第2級アルコール（a）には、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、1価、2価又は多価アルコールの何れであってもよい。第1級アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール、シクロヘキシルメチルアルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、2-ヒドロキシメチルピリジンなどの脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式第1級アルコールが挙げられる。

【0057】第2級アルコールとしては、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、1-フェニルエタノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノール、

1-（2-ピリジル）エタノールなどの脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式第2級アルコールが挙げられる。

【0058】（b）不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物

不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物（b）としては、（b1）芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基又はメチレン基を有する芳香族性化合物、（b2）不飽和結合（例えば、炭素-炭素三重結合、炭素-酸素二重結合など）の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物などが挙げられる。

【0059】前記芳香族性化合物（b1）における芳香族性環としては、前記基質の説明箇所です示したものと同様のものが挙げられる。なお、芳香族性環の隣接位のメチレン基は、前記芳香族性環に縮合した非芳香族性環を構成するメチレン基であってもよい。

【0060】芳香族性環の隣接位にメチル基を有する芳香族化合物としては、例えば、前記（A）芳香族性環に結合したアルキル基であって該芳香族性環の隣接位に炭素-水素結合を有する基を有する化合物のうち該当する化合物などが例示できる。

【0061】不飽和結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物（b2）には、例えば、

（b2-1）炭素-炭素三重結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する鎖状不飽和炭化水素類、（b2-2）カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が例示できる。

【0062】前記鎖状不飽和炭化水素類（b2-1）としては、例えば、メチルアセチレン、2-ブチンなどの炭素数3~20程度のアルキン類が例示できる。前記化合物（b2-2）には、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、3-ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロヘキサノンなどの環状ケトン類）、カルボン酸又はその誘導体（例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、及びこれらのエステルなど）などが含まれる。

【0063】（c）メチン炭素原子を有する化合物
メチン炭素原子（又は第3級炭素原子）を有する化合物（c）には、（c1）環の構成単位としてメチン基（すなわち、メチン炭素-水素結合）を含む環状化合物、（c2）メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

【0064】環状化合物（c1）には、（c1-1）少なくとも1つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、（c1-2）環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（脂環式炭化水素など）などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、2つの環が2個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる。

【0065】橋かけ環式化合物（c1-1）としては、例え

ば、デカリン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタン、ペルヒドロアントラセン、キヌクリジンなどの2～4環式の橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。

【0066】環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物(c1-2)としては、1-メチルシクロペンタン、1-メチルシクロヘキサン、リモネンなどの、炭素数1～20（好ましくは1～10）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した3～15員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。

【0067】メチン炭素原子を有する鎖状化合物(c2)としては、第3級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、3-メチルペンタン、2, 3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3, 4-ジメチルヘキサン、3-メチルオクタンなどの炭素数4～20（好ましくは、4～10）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

【0068】(d)シクロアルカン類
シクロアルカン類(d)としては、3～30員のシクロアルカン環を有する化合物、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなど、及びこれらの誘導体などが例示できる。

【0069】(e)ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物

ヘテロ原子の隣接位に炭素-水素結合を有する非芳香族性複素環化合物(e)における非芳香族性複素環には、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を有する3～20員（好ましくは5～12員、さらに好ましくは5又は6員）の複素環などが含まれる。前記複素環には、ベンゼン環、シクロヘキサン環、ピリジン環などの芳香族性又は非芳香族性の環が1又は2以上縮合していてもよい。前記複素環としては、例えば、ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、クロマン、イソクロマンなどが例示される。

【0070】(f)共役化合物

共役化合物(f)には、共役ジエン類(f1)、 α 、 β -不飽和ニトリル(f2)、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体（例えば、エステル、アミド、酸無水物等）(f3)などが挙げられる。

【0071】共役ジエン類(f1)としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、2-クロロブタジエン、2-エチルブタジエンなどが挙げられる。共役ジエン類(f1)を共酸化剤として用いると、共役ジエン類(f1)はアルケンジオールなどに酸化される。例えば、ブタジエンを共酸化剤として用いると、2-ブテン-1, 4-ジオール、1-ブテン-3, 4-ジオールなどが生成する。

α 、 β -不飽和ニトリル(f2)としては、例えば、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体(f3)としては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど(メタ)アクリルアミド誘導体などが挙げられる。

【0072】(g)芳香族炭化水素

10 芳香族炭化水素(g)としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセンなどの、少なくともベンゼン環を1つ有する芳香族化合物、好ましくは少なくともベンゼン環が複数個（例えば、2～10個）縮合している縮合多環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの芳香族炭化水素は、1又は2以上の置換基を有していてもよい。また、前記ベンゼン環には、非芳香族性炭素環、芳香族性複素環又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

【0073】(h)チオール類

20 チオール類(h)としては、メタンチオール、エタンチオール、1-プロパンチオール、1-ブタンチオール、エチレンチオグリコール、シクロヘキサンチオール、フェニルメタンチオールなどの脂肪族、脂環式又は芳香族チオールなどが挙げられる。

【0074】(i)エーテル類

30 エーテル類(i)としては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテルなどの脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテルなどが挙げられる。

【0075】(j)スルフィド類

スルフィド類(j)としては、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジイソプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジアリルスルフィドなどの脂肪族スルフィド類；メチルフェニルスルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィドなどの芳香族スルフィド類などが挙げられる。

【0076】(k)アルデヒド若しくはチオアルデヒド類

40 アルデヒド類としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ヘキサナール、デカナール、スクシナルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ホルミルシクロヘキサン、シトラール、シトロネラールなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；フルフラール、ニコチンアルデヒドなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

チオアルデヒド類としては、前記アルデヒド類に対応するチオアルデヒド類が挙げられる。

【0077】(1) アミン類

アミン類(1)としては、第1級または第2級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジェチルアミン、エチレンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン；シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ベンジルアミン、トリイジンなどの芳香族アミンなどが例示される。

【0078】これらの共酸化剤の中でも、(a)第1級又は第2級アルコール、(b)不飽和結合に隣接する部位に炭素-水素結合を有する化合物、(c)メチン炭素原子を有する化合物、(d)シクロアルカン類、(k)アルデヒド若しくはチオアルデヒド類などが好ましく、特に、第2級アルコール、(b1)芳香族性環の隣接位

(いわゆるベンジル位)にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物、(b2-2)カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物(メチルエチルケトンなどのケトン類等)、及びアルデヒドが好ましい。なお、アルデヒドは前記ラジカル発生剤又はラジカル反応促進剤としても分類される。

【0079】共酸化剤としてアルデヒドを用いる場合、目的のカルボン酸に対応するアルデヒドを使用すると、共酸化剤も目的化合物に変換されるため、効率よくカルボン酸を製造できる。例えば、 β -ピコリンを酸化してニコチン酸を製造する場合、ニコチンアルデヒド(ピリジン-3-アルデヒド)を共酸化剤として使用すると、反応速度が速くなり、且つ基質濃度が高くても反応が円滑に進行するという効果が得られるだけでなく、ニコチンアルデヒドがニコチン酸に酸化されるため、目的のニコチン酸を極めて効率よく製造することができる。

【0080】また、前記有機基質を2種以上組み合わせると、一方が他方の共酸化剤として機能し、一方又は両方の基質の反応が著しく促進されるため、複数のカルボン酸を効率よく併産することができる。例えば、 β -ピコリンと γ -ピコリンとを所望の割合で反応に供することにより、高い収率及び選択率でニコチン酸及び4-ピリジンカルボン酸を製造することができる。

【0081】前記共酸化剤は単独で又は2種以上混合して使用できる。共酸化剤の使用量は基質や共酸化剤の種類に応じて適宜選択でき、例えば、有機基質1モルに対して、0.005~200モル程度である。共酸化剤を触媒的に少量用いてもよく、また反応溶媒として使用することも可能である。

【0082】[酸素]基質の酸化に利用される分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。

【0083】分子状酸素の使用量は、基質の種類に応じて適宜選択できるが、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。基質に対して過剰モルの分子状酸素を使用する場合が多い。

【0084】[酸化反応]反応は溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒として、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

【0085】本発明の重要な特徴の1つは、反応を110~200℃の温度範囲で行う点にある。反応温度が110℃未満では、反応速度が遅いだけでなく、アルコールやアルデヒド等の低次酸化物が副生しやすく、目的のカルボン酸を高い収率及び選択率で得ることができない。また、アルデヒド等の低次酸化物はカルボン酸を各種用途に用いる場合に様々な悪影響を及ぼすが、一般に分離が困難なため、高純度のカルボン酸を得るには、多数の分離精製工程や特殊な分離精製手段が必要となる。さらに、反応温度が110℃未満では、カルボキシル基に変換可能な基を複数個有する有機基質を酸化する場合、その全てをカルボキシル基に変換することが困難であり、ポリカルボン酸を効率よく製造することができない。一方、反応温度が200℃を超えると、目的生成物の分解など副反応が著しく増大する上、触媒として用いるイミド化合物も分解、変質しやすくなる。

【0086】反応温度は、好ましくは120~190℃程度、さらに好ましくは125~160℃程度である。反応は常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100atm(=0.101~10.1MPa) [例えば、1.5~80atm(=0.152~8.08MPa)] 程度であり、例えば、酸素含有ガスとして空気を用いる場合、通常5~70atm(=0.505~7.07MPa) 程度である。また、十分な反応速度を得るため、酸素の分圧は0.5atm(=0.0505MPa) 以上、特に1atm(=0.101MPa) 以上であるのが好ましい。

【0087】反応は、分子状酸素の存在下又は分子状酸

素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物等は、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離精製手段やこれらの組み合わせにより、容易に分離精製できる。

【0088】本発明の方法によれば、前記イミド化合物のみ、或いは前記イミド化合物とマンガン化合物又はコバルト化合物との二元触媒ではほとんど進まない反応が円滑に進行し、種々のカルボン酸を高い収率で得ることができる。また、アルコールやアルデヒド等の低次酸化物の副生が抑制され、カルボン酸が高い選択率で生成するため、簡易な精製により高純度のカルボン酸（例えば、高純度テレフタル酸など）を容易に製造できる。さらに、酸化によりカルボキシル基に変換可能な基を複数個有する基質であっても、それらの被酸化基（特に、前記（A1）芳香族性環の隣接位に結合したメチル基及び（C）ヒドロキシメチル基）を全て効率よくカルボキシル基に変換することも可能である。

【0089】〔触媒の回収〕触媒として用いた前記イミド化合物、コバルト化合物及びマンガン化合物は、例えば、前記分離精製手段により回収でき、回収した触媒は再利用できる。

【0090】なお、前記イミド化合物は、反応中に種々の分解物又は変質物に変化しうるが、本発明の反応条件下では、前記式（2）で表される環状酸無水物に効率よく変換される。特に、基質としてピコリンなどの塩基性化合物（窒素含有化合物）を用いた場合や、反応系内に塩基性化合物を共存させた場合には、前記イミド化合物が高い割合で前記環状酸無水物に変化する。この環状酸無水物は、前記イミド化合物が反応系中で加水分解された化合物やその誘導体が脱水などを伴い閉環して生成するものと考えられる。このような環状酸無水物の代表例として無水フタル酸などが挙げられる。

【0091】この環状酸無水物は、前述のように、ヒドロキシルアミン NH_2OH と反応させることにより容易に式（1）で表されるイミド化合物に再生できる。そのため、反応終了後、前記環状酸無水物を分離回収する工程を設けるのが有利である。前記環状酸無水物の分離回収法としては、例えば、濾過、抽出、晶析、再結晶、蒸留など前記分離精製手段を採用できる。

【0092】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定の三元触媒を用い且つ特定の温度範囲で基質を酸化するため、種々の有機基質からカルボン酸を高い収率及び選択率で得ることができる。また、芳香族環の隣接位に結合したメチル基などの被酸化基を複数個有する基質を酸化する場合、それらの被酸化基を全てカルボキシル基に変換することができる。さらに、反応性の低い基質であっても効率よく酸化して対応するカルボン酸を得ることができる

とともに、基質濃度が高くても反応を円滑に進行させることができる。また、反応に用いたイミド化合物触媒を再生可能な状態で効率よく回収することができる。

【0093】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、反応生成物の分析はガスクロマトグラフィー及び高速液体クロマトグラフィーにより行った。

10 【0094】実施例 1

β -ピコリン 2 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.4 ミリモル、酢酸マンガン（II） 0.02 ミリモル、酢酸コバルト（II） 0.02 ミリモル、及び酢酸 7 ml の混合物を、空気雰囲気下（20 atm = 2.02 MPa）、150℃で 5 時間攪拌した。その結果、ニコチン酸が 95% の収率で生成していた。なお、ニコチンアルデヒドは検出されなかった。 β -ピコリンの転化率は 97% であった。

【0095】実施例 2

20 反応温度を 140℃にした以外は実施例 1 と同様の操作を行ったところ、ニコチン酸が 96% の収率で生成していた。なお、ニコチンアルデヒドが痕跡量生成していた。 β -ピコリンの転化率は 98% であった。

【0096】実施例 3

反応温度を 130℃にした以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、ニコチン酸が 95% の収率で生成していた。なお、ニコチンアルデヒドが痕跡量生成していた。 β -ピコリンの転化率は 97% であった。

【0097】実施例 4

30 反応温度を 120℃にした以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、ニコチン酸が 87%、ニコチンアルデヒドが 1% の収率で生成していた。 β -ピコリンの転化率は 92% であった。

【0098】実施例 5

反応温度を 110℃にした以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、ニコチン酸が 84%、ニコチンアルデヒドが 1% の収率で生成していた。 β -ピコリンの転化率は 90% であった。

【0099】比較例 1

40 反応温度を 100℃にした以外は、実施例 1 と同様の操作を行ったところ、ニコチン酸が 74%、ニコチンアルデヒドが 1% の収率で生成していた。 β -ピコリンの転化率は 80% であった。

【0100】実施例 6

γ -ピコリン 2 ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド 0.2 ミリモル、酢酸マンガン（II） 0.01 ミリモル、酢酸コバルト（II） 0.01 ミリモル、及び酢酸 3 ml の混合物を、空気雰囲気下（20 atm = 2.02 MPa）、150℃で 5 時間攪拌した。その結果、4-ピリジンカルボン酸が 34% の収率で生成していた。 γ

ーピコリンの転化率は38%であった。

【0101】比較例2

酢酸マンガン(II)を0.02ミリモル用い、酢酸コバルト(II)を用いなかった点以外は実施例6と同様の操作を行ったところ、4-ピリジンカルボン酸は生成していなかった。γ-ピコリンの転化率は3%であった。

【0102】比較例3

酢酸コバルト(II)を0.02ミリモル用い、酢酸マンガン(II)を用いなかった点以外は実施例6と同様の操作を行ったところ、4-ピリジンカルボン酸は生成していなかった。γ-ピコリンの転化率は3%であった。

【0103】実施例7

γ-ピコリン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガン(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(2.02MPa)、130℃で5時間撹拌した。その結果、4-ピリジンカルボン酸が74%の収率で生成していた。γ-ピコリンの転化率は99%であった。

【0104】実施例8

α-ピコリン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガン(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(2.02MPa)、130℃で5時間撹拌した。その結果、2-ピリジンカルボン酸が52%の収率で生成していた。α-ピコリンの転化率は70%であった。

【0105】実施例9

2,6-ルチジン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガン(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(2.02MPa)、130℃で5時間撹拌した。その結果、2-メチル-6-ピリジンカルボン酸が37%、2,6-ピリジンジカルボン酸が4%の収率で生成していた。2,6-ルチジンの転化率は51%であった。

【0106】実施例10

β-ピコリン1ミリモル、γ-ピコリン1ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガン(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(2.02MPa)、130℃で5時間撹拌した。その結果、ニコチン酸が92%(β-ピコリン基準)、4-ピリジンカルボン酸が88%(γ-ピコリン基準)の収率で生成していた。β-ピコリンとγ-ピコリンのトータルの転化率は99%であった。

【0107】実施例11

3-メチルチオフェン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.2ミリモル、酢酸マンガン(II)0.01ミリモル、酢酸コバルト(II)0.01ミリモル、及び

アセトニトリル5mlの混合物を、酸素雰囲気下(1atm=0.101MPa)、140℃で25時間撹拌した。その結果、3-チオフェンカルボン酸が17%、3-チオフェンカルバルデヒドが16%、3-チオフェンメタノールが2%の収率で生成していた。3-メチルチオフェンの転化率は46%であった。

【0108】実施例12

p-キシレン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガン(II)0.01ミリモル、酢酸コバルト(II)0.01ミリモル、及び酢酸5mlの混合物を、酸素雰囲気下(1atm=0.101MPa)、110℃で14時間撹拌した。その結果、テレフタル酸が87%、p-トルイル酸が4%の収率で生成していた。なお、4-ホルミル安息香酸、1-ヒドロキシメチル-4-メチルベンゼン、1-アセトキシメチル-4-ヒドロキシメチルベンゼン、1,4-ビス(アセトキシメチル)ベンゼンは検出されなかった。p-キシレンの転化率は99%であった。

【0109】実施例13

酢酸マンガン(II)を0.002ミリモル使用した以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、テレフタル酸が82%、p-トルイル酸が5%、1-ヒドロキシメチル-4-メチルベンゼンが1%、1,4-ビス(アセトキシメチル)ベンゼンが1%の収率で生成していた。なお、4-ホルミル安息香酸、1-アセトキシメチル-4-ヒドロキシメチルベンゼンは検出されなかった。p-キシレンの転化率は98%であった。

【0110】比較例4

酢酸マンガン(II)及び酢酸コバルト(II)を用いなかった点以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、テレフタル酸が5%、p-トルイル酸が46%、4-ホルミル安息香酸が2%、1-ヒドロキシメチル-4-メチルベンゼンが1%、1-アセトキシメチル-4-ヒドロキシメチルベンゼンが1%、1,4-ビス(アセトキシメチル)ベンゼンが3%の収率で生成していた。p-キシレンの転化率は95%であった。

【0111】比較例5

酢酸マンガン(II)を用いなかった点以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、テレフタル酸が70%、p-トルイル酸が15%、1-ヒドロキシメチル-4-メチルベンゼンが1%、1,4-ビス(アセトキシメチル)ベンゼンが1%の収率で生成していた。なお、4-ホルミル安息香酸、1-アセトキシメチル-4-ヒドロキシメチルベンゼンは検出されなかった。p-キシレンの転化率は99%であった。

【0112】比較例6

反応温度を90℃、反応時間を20時間とした以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、テレフタル酸が66%、p-トルイル酸が17%、4-ホルミル安息香酸が5%、1-ヒドロキシメチル-4-メチルベンゼン

が2%の収率で生成していた。なお、1-アセトキシメチル-4-ヒドロキシメチルベンゼン及び1, 4-ビス(アセトキシメチル)ベンゼンは検出されなかった。p-キシレンの転化率は99%であった。

【0113】実施例14

p-キシレン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガ(II)0.01ミリモル、酢酸コバルト(II)0.01ミリモル、及び酢酸5mlの混合物を、空気雰囲気下(30atm=3.03MPa)、150℃で6時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が86%、p-トルイル酸が2%、4-ホルミル安息香酸が0.6%の収率で生成していた。p-キシレンの転化率は99%であった。

【0114】実施例15

p-キシレン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガ(II)0.01ミリモル、酢酸コバルト(II)0.01ミリモル、及び酢酸5mlの混合物を、空気雰囲気下(30atm=3.03MPa)、180℃で6時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が87%、p-トルイル酸が1%、4-ホルミル安息香酸が0.4%の収率で生成していた。p-キシレンの転化率は99%であった。

【0115】実施例16

2, 3-ジメチルニトロベンゼン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガ(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(20atm=2.02MPa)、130℃で5時間攪拌した。その結果、2-メチル-3-ニトロ安息香酸が63%、2-メチル-6-ニトロ安息香酸が2%の収率で生成していた。2, 3-ジメチルニトロベンゼンの転化率は95%であった。

【0116】実施例17

1-アセトキシ-4-メチルベンゼン2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガ(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(35atm=3.54MPa)、140℃で5時間攪拌した。その結果、4-アセトキシ安息香酸が93%の収率で生成していた。1-アセトキシ-4-メチルベンゼンの転化率は99%であった。

【0117】実施例18

ジエチレングリコール2ミリモル、N-ヒドロキシフタルイミド0.4ミリモル、酢酸マンガ(II)0.02ミリモル、酢酸コバルト(II)0.02ミリモル、及び酢酸7mlの混合物を、空気雰囲気下(35atm=3.54MPa)、140℃で5時間攪拌した。その結

果、2-(カルボキシメチルオキシ)酢酸が74%、2-(カルボキシメチルオキシ)アセトアルデヒドが4%、2-(ホルミルメチルオキシ)アセトアルデヒドが2%、2-(2-ヒドロキシエチルオキシ)アセトアルデヒドが2%の収率で生成していた。ジエチレングリコールの転化率は99%であった。

【0118】実施例19

冷却管、圧力調整器、マスフローを備え付けた1Lのチタン製オートクレーブに、β-ピコリン10.0g(107ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド3.50g(21ミリモル)、酢酸マンガ(II)[Mn(OAc)₂·4H₂O]0.263g(1ミリモル)、酢酸コバルト(II)[Co(OAc)₂·4H₂O]0.268g(1ミリモル)及び酢酸386.0gを入れ、空気を流通しながら(80L(標準状態)/hr)、140℃で10kgf/cm²(=0.981MPa)の圧力下、2時間反応を行った。反応混合液を分析した結果、ニコチン酸が収率89.2%(選択率94.5%)で生成していた。β-ピコリンの転化率は94.4%であった。

【0119】実施例20

冷却管、圧力調整器、マスフローを備え付けた1Lのチタン製オートクレーブに、β-ピコリン40.0g(430ミリモル)、N-ヒドロキシフタルイミド14.0g(86ミリモル)、酢酸マンガ(II)[Mn(OAc)₂·4H₂O]1.05g(4ミリモル)、酢酸コバルト(II)[Co(OAc)₂·4H₂O]1.07g(4ミリモル)、ピリジン-3-アルデヒド(ニコチンアルデヒド)2.00g(19ミリモル)及び酢酸341.9gを入れ、空気を流通しながら(80L(標準状態)/hr)、140℃で10kgf/cm²(=0.981MPa)の圧力下、1時間反応を行った。反応混合液を分析した結果、ニコチン酸が収率59.0%(選択率96.7%)で生成していた。β-ピコリンの転化率は61.0%であった。また、反応に用いたN-ヒドロキシフタルイミドに対して、フタルイミドが収率15.1%、フタル酸が66.2%生成しており、N-ヒドロキシフタルイミドの残存率は15.5%であった。反応混合液から晶析を繰り返すことによりフタル酸を回収することができた。なお、ピリジン-3-アルデヒドを用いない場合には、同条件で5時間反応を行っても少量のニコチン酸しか生成しなかった。

【0120】比較例7

N-ヒドロキシフタルイミドを用いなかった点以外は実施例23と同様の操作を行ったところ、反応は全く進行していなかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターム (参考)
C 0 7 C	63/26	C 0 7 C	63/26
	67/29		67/29
	69/157		69/157
	201/12		201/12
	205/57		205/57
C 0 7 D	213/79	C 0 7 D	213/79
	213/80		213/80
	213/803		213/803
	307/89		307/89
	333/38		333/38
// C 0 7 B	61/00	C 0 7 B	61/00
	3 0 0		3 0 0

F ターム (参考)

4C023 HA01

4C037 KA01

4C055 AA01 BA01 BA02 BA06 BA57

CA01 CA02 CA57 DA01 FA11

FA34

4H006 AA02 AC46 BA16 BA20 BA51

BC10 BE30 BJ50 BP10 BS10

BS30

4H039 CA60 CC30